

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 528 699**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 83 09997**

---

(54) Composition à base de polymères cationiques, de polymères anioniques et de cires destinée à être utilisée en cosmétique.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). A 61 K 7/00.

(22) Date de dépôt..... 16 juin 1983.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : LU, 17 juin 1982, n° 84.210.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 51 du 23-12-1983.

---

(71) Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL. — FR.

(72) Invention de : Jean-Pierre Arraudeau, Jeanne Patraud et Louis Le Gall.

(73) Titulaire :

(74) Mandataire : Bureau D. A. Casalonga, office Josse et Petit,  
8, av. Percier, 75008 Paris.

---

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

Composition à base de polymères cationiques, de polymères anioniques et de cires destinée à être utilisée en cosmétique.

La présente invention est relative à l'utilisation conjointe de polymères cationiques, de polymères anioniques et de cires dans des compositions cosmétiques.

Il est bien connu d'utiliser dans des compositions de maquillage des cires.

L'un des principaux problèmes rencontré cependant dans ce type de produit est l'adhérence et la tenue du maquillage sur la peau.

Un autre problème est celui de la bonne répartition de la cire et de la stabilité de la composition dans le temps.

On souhaite par ailleurs également obtenir une uniformité plus grande du maquillage et éviter la rupture du film. Dans une application particulière constituée par les mascaras on recherche des moyens permettant d'améliorer l'allongement des cils.

Enfin, les compositions cosmétiques notamment de maquillage contiennent généralement des pigments et l'on cherche à améliorer la répartition des pigments dans la composition afin d'avoir une coloration plus uniforme de la composition et du film.

La demanderesse a découvert qu'en utilisant en association avec les cires au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique il était possible de préparer une composition cosmétique présentant une stabilité dans le temps améliorée. Elle a par ailleurs constaté qu'il était possible de former, grâce à cette composition, des pellicules qui, lorsqu'elles étaient appliquées sur un support, permettaient de prolonger la surface de ce support.

Ces résultats ont été obtenus en particulier pour une classe de cires particulières choisies parmi les cires végétales, minérales, animales ou synthétiques ayant un point de fusion compris entre 60 et 110°C et une pénétration à l'aiguille à 25°C de 3 à 40, telle que mesurée selon la norme américaine ASTM D5 ou selon la norme française NFT 004. Le principe de la mesure de la pénétration d'une aiguille selon les normes ASTM D5 et NFT 004 consiste à mesurer la profondeur exprimée en dixièmes de mm à laquelle pénètre une aiguille.

normalisée (pesant 2,5 g placée dans un porte-aiguille pesant 47,5 g, soit au total 50 g) placée sur le cire pendant 5 secondes.

Elle a constaté par ailleurs que l'utilisation d'un polymère cationique et d'un polymère anionique avec les cires permettait d'obtenir une meilleure répartition des pigments dans ces compositions.

La présente invention a donc pour objet des compositions à base de polymères cationiques, de polymères anioniques et de cires ayant un point de fusion de 60 à 110°C destinées à être utilisées en cosmétique.

Un autre objet de l'invention est constitué par le procédé de traitement cosmétique notamment de la peau mettant en oeuvre cette association.

D'autres objets apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Les compositions destinées à être utilisées en cosmétique conformes à l'invention, sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles contiennent au moins une cire ayant un point de fusion compris entre 60 et 110°C et une pénétration à l'aiguille à 25°C de 3 à 40, au moins un polymère cationique ayant un poids moléculaire de 1.000 à 3.000.000. et au moins un polymère anionique en présence d'un excipient cosmétique approprié.

La quantité de polymère cationique est comprise entre 0,1 et 10% et de préférence entre 0,1 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition; la concentration en polymère anionique est comprise entre 0,1 et 10% et de préférence entre 0,1 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition, ces pourcentages étant exprimés en pourcentages de matières actives.

La quantité de cire est comprise entre 2 et 40% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence entre 5 et 40%.

Les cires utilisées conformément à l'invention sont choisies parmi les cires animales, les cires végétales, les cires minérales et les cires synthétiques présentant des point de fusion de 60 à 110°C et une pénétration à l'aiguille à 25°C

de 3 à 40. Ces cires sont insolubles dans l'eau et présentent une structure cristalline.

Les cires plus particulièrement utilisables conformément à l'invention sont choisies pour les cires animales, parmi les cires d'abeilles, les cires d'insectes de Chine; pour les cires végétales parmi les cires de Carnauba, de Candelilla, d'Ouricury, de fibres de liège, de canne à sucre ou du Japon.

Pour les cires minérales on peut citer en particulier les paraffines, les cires microcristallines, les ozokérites, les cires de montan ainsi que des compositions à base de ces cires et de produits comme la cérésine.

Pour les cires synthétiques on peut citer les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher et Tropsch et les copolymères cireux ainsi que leurs esters.

Ces cires sont bien connues dans l'état de la technique. Conformément à l'invention, les cires utilisables doivent être de préférence solides et rigides à une température inférieure à 50°C.

Les polymères cationiques utilisés conformément à l'invention sont notamment des polymères de type polyamine, polyaminopolyamide ou polyammonium quaternaire, le groupement amine ou ammonium faisant partie de la chaîne polymère ou étant relié à celle-ci et ont des poids moléculaires compris entre 1000 et 3.000.000.

De tels polymères sont décrits notamment dans les brevets français et demandes de brevets français 2.077.143, 1.492.597, 2.162.025, 2.280.361, 2.252.840, 2.368.508, 1.583.363, 2.080.759, 2.190.406, 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434, 2.189.434 et 2.413.907, les brevets US 3.589.978, 4.031.307, 3.227.615, 2.961.347, 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

Des polymères de ce type utilisables selon l'invention sont notamment :

1°) des copolymères vinyl-pyrrolidone-acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle (quaternisés ou non), tels que ceux vendus sous les dénominations Gafquat par la Gaf Corp. comme par exemple le "copolymère 845", le "Gafquat 734 ou 755" décrits notamment plus en détail dans le brevet français 2.077.143 et la demande de brevet français 2.393.573,


2°) des dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires tels que ceux décrits dans le brevet français 1.492.597 et notamment les polymères vendus sous les dénominations JR tels que JR 125, JR 400, JR 30 M et LR, tels que LR 400 et LR 30 M par la Société Union Carbide Corp., des dérivés de cellulose cationiques tels que les CELQUAT L 200 et CELQUAT H 100 vendus par la Société National Starch,

3°) des polysaccharides cationiques comme décrits dans les brevets américain 3.589.978 et 4.031.307 et en particulier le Jaguar C. 13 S vendu par la Société Meyhall,

4°) les polymères cationiques choisis dans le groupe formé par :

a) les polymères contenant des motifs de formule :  
 - A - Z - A - Z - (I) dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence  $\text{-N} \begin{array}{|c|} \hline \text{ } \end{array} \text{N-}$  et Z désigne le symbole B ou B'; B et B' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée, comportant jusqu'à 7 atomes de carbone consécutifs dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther ou thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, amine, alkylamine, alkénylamine, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane; ces polymères et leur procédé de préparation sont décrits dans le brevet français 2.162.025,

b) les polymères contenant des motifs de formule :

- A - Z<sub>1</sub> - A - Z<sub>1</sub> - (II) dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence -N  N- et Z<sub>1</sub> désigne le symbole B<sub>1</sub> ou B'<sub>1</sub> et il signifie au moins une fois le symbole B'<sub>1</sub>; B<sub>1</sub> désigne un radical bivalent qui est un radical alkylène ou hydroxyalkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone consécutifs dans la chaîne principale, B'<sub>1</sub> est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone consécutifs dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant une ou plusieurs fonctions hydroxyle; ces polymères et leur procédé de préparation sont décrits dans le brevet français 2.280.361;

c) les sels d'ammonium quaternaires et les produits d'oxydation des polymères de formules ci-dessus indiquées sous a) et b).

5°) Les polyaminopolyamides réticulés éventuellement alcoylés choisis dans le groupe formé par au moins un polymère réticulé soluble dans l'eau, obtenu par réticulation d'un polyaminopolyamide (A) préparé par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine. Le composé acide est choisi parmi : (i) les acides organiques dicarboxyliques, (ii) les acides aliphatiques mono et dicarboxyliques à double liaison (iii) les esters des acides précités, de préférence les esters d'alcanols inférieurs ayant de 1 à 6 atomes de carbone; (iv) les mélanges de ces composés. La polyamine est choisie parmi les polyalcoylène-polyamines bis-primaires mono- ou bis-secondaires. 0 à 40 moles % de cette polyamine peuvent être remplacées par une diamine bis-primaire de préférence l'éthylène-diamine ou par une diamine bis-secondaire de préférence la pipérazine et 0 à 20 moles % peuvent être remplacées par l'hexaméthylènediamine. La réticulation est réalisée au moyen d'un agent

réticulant (B) choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés, les dérivés bis-insaturés. La réticulation est caractérisée par le fait qu'elle est réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminopolyamide (A) et généralement de 0,025 à environ 0,2 et en particulier de 0,025 à environ 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminopolyamide (A). Ces polymères et leur préparation sont décrits plus en détail dans le brevet français n° 2.252.840.

Ces polymères réticulés sont solubles à 10% dans l'eau sans formation de gel, la viscosité d'une solution à 10% dans l'eau à 25°C est supérieure à 3 centipoises et habituellement comprise entre 3 et 200 centipoises.

Les polyaminopolyamides (A) eux-mêmes sont également utilisables selon l'invention.

6°) Les polyaminopolyamides réticulés solubles dans l'eau obtenus par la réticulation d'un polyaminopolyamide (A) (ci-dessus décrit) au moyen d'un agent réticulant choisi dans le groupe formé par :

(I) les composés du groupe comprenant (1) les bis-halohydrines (2) les bis-azétidinium, (3) les bis-haloacyldiamines, (4) les bis-halogénures d'alcoyles;

(II) les oligomères obtenus par réaction d'un composé (a) choisi dans le groupe formé par (1) les bis-halohydrines, (2) les bis-azétidinium, (3) les bis-haloacyldiamines, (4) les bis-halogénures d'alcoyles, (5) les épihalohydrines (6) les diépoxydes, (7) les dérivés bis-insaturés, avec un composé (b) qui est un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis du composé (a).

(III) Le produit de quaternisation d'un composé choisi dans le groupe formé par les composés (a) susnommés et les oligomères (II) et comportant un ou plusieurs groupements amine tertiaire alcoylables totalement ou partiellement avec un agent alcoylant (c) choisi de préférence dans le groupe formé par les chlorures, bromures, iodures, sulfates, méty-

lates et tosylates de méthyle ou d'éthyle, le chlorure ou bromure de benzyle, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et le glycidol. La réticulation est réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole, en particulier de 0,025 à 0,2 mole et plus particulièrement de 0,025 à 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminopolyamide.

Ces réticulants et ces polymères ainsi que leur procédé de préparation sont décrits dans la demande de brevet français n° 2.368.508.

7°) Les dérivés de polyaminopolyamides résultant de la condensation de polyalcoylène polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-dialcoylaminohydroxyalcoyl-dialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle, décrits dans le brevet français 1.583.363.

Parmi ces dérivés, on citera les polymères acide adipique-diméthylamino hydroxy-propyl-diéthylènetriamine vendus sous la dénomination Cartarétine F, F<sub>4</sub> ou F<sub>8</sub> par la Société SANDOZ.

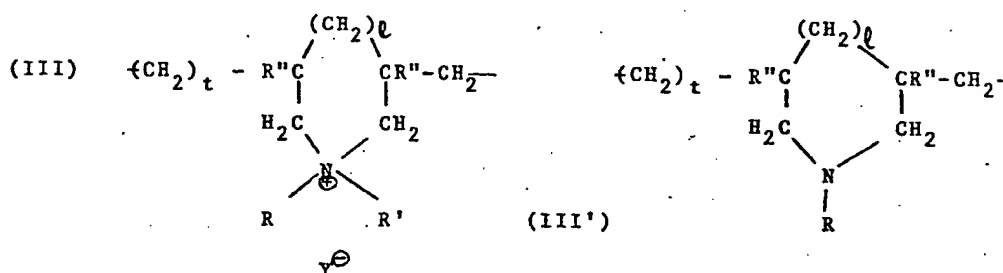
8°) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique, et des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminopolyamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminopolyamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1; cités dans les brevets EUA 3.227.615, 2.961.347.

Les polymères de ce type sont notamment ceux vendus sous la dénomination HERCOSETT 57 par la Société Hercules Incorpo-



rated ayant une viscosité à 25°C de 30 cps à 10% en solution aqueuse; sous la dénomination PD 170 ou DELSETTE 101 par la Société Herculès dans le cas du copolymère d'acide adipique : époxypropyl diéthylène-triamine.

9°) Les cyclopolymères ayant un poids moléculaire de 20.000 à 3.000.000 tels que les homopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne, des motifs répondant à la formule (III) ou (III') :



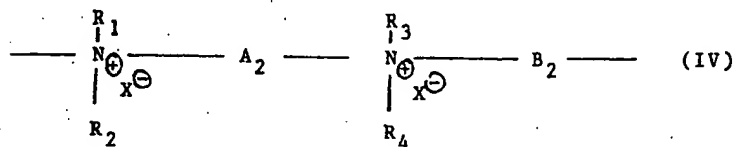
dans laquelle  $\ell$  et  $t$  sont égaux à 0 ou 1, et la somme  $\ell + t = 1$ .  $\text{R}''$  désigne hydrogène ou méthyle,  $\text{R}$  et  $\text{R}'$  désignent indépendamment l'un de l'autre, un groupement alcoyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalcoyle dans lequel le groupement alcoyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalcoyle inférieur et où  $\text{R}$  et  $\text{R}'$  peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des groupements hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle, ainsi que les copolymères comportant des unités de formule III ou III' et des unités dérivées d'acrylamide ou de diacétone acrylamide,  $\text{Y}^-$  est un anion, tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

Parmi les polymères d'ammonium quaternaire du type ci-dessus définis, on citera l'homopolymère de chlorure de diméthyl diallyl ammonium vendu sous la dénomination MERQUAT 100 ayant un poids moléculaire inférieur à 100.000 et le copolymère de

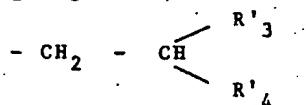
chlorure de diméthyl diallyl ammonium et d'acrylamide ayant un poids moléculaire supérieur à 500.000 et vendu sous la dénomination de MERQUAT 550 par la Société MERCK.

Ces polymères sont décrits dans le brevet français 2.080.759 et son certificat d'addition n° 2.190.406.

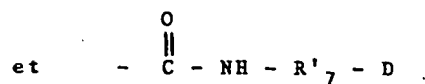
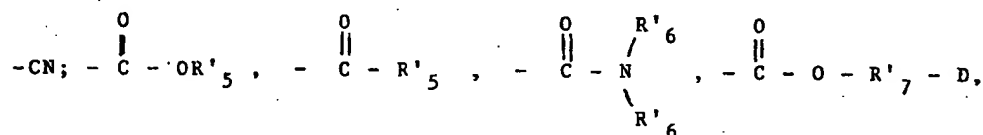
10°) Les polyammonium quaternaires contenant des motifs récurrents de formule :



dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  égaux ou différents représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant au maximum 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxylaliphatiques inférieurs, ou bien  $R_1$  et  $R_2$  et  $R_3$  et  $R_4$ , ensemble ou séparément constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote, ou bien  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent un groupement :

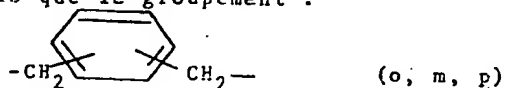


dans lequel  $R'_3$  désigne hydrogène ou alcoyle inférieur et  $R'_4$  désigne l'un des groupements suivants :

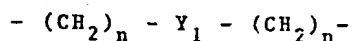


$R'_5$  désignant un groupement alcoyle inférieur,  $R'_6$  désignant l'hydrogène ou un groupement alcoyle inférieur,  $R'_7$  désignant alcoylène, D désignant un groupement ammonium quaternaire,

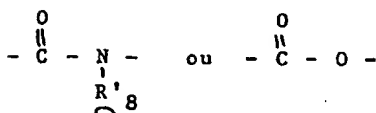
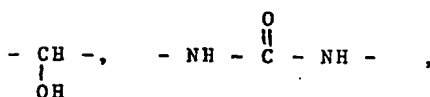
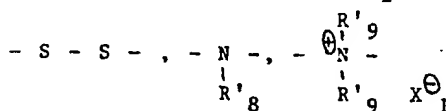
$A_2$  et  $B_2$  représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone, pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et pouvant contenir, intercalés dans la chaîne principale un ou plusieurs cycle(s) aromatique(s) tels que le groupement :



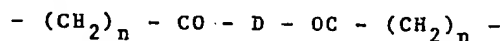
un ou plusieurs groupements :



$Y_1$  désignant O, S, SO,  $\text{SO}_2$ ,



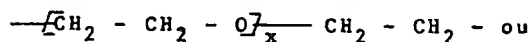
avec  $\text{X}_1^\ominus$  désignant un anion dérivé d'un acide minéral ou organique,  $n$  étant 2 ou 3,  $\text{R}'_8$  désignant l'hydrogène ou un groupement alcoyle inférieur,  $\text{R}'_9$  désignant alcoyle inférieur, ou bien  $A_2$  et  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_3$  forment avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont attachés, un cycle pipérazinique; en outre si  $A_2$  désigne un radical alcoylène ou hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,  $B_2$  peut également désigner un groupement :

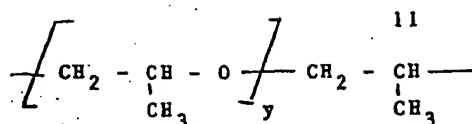


dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule  $\text{---O---Z---O---}$

où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules :





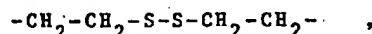
où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de formule :  $-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-$

c) un reste de diamine bis-primaire de formule :



où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent



d) un groupement uréylène de formule  $-\text{NH} - \text{CO} - \text{NH}-$  ;

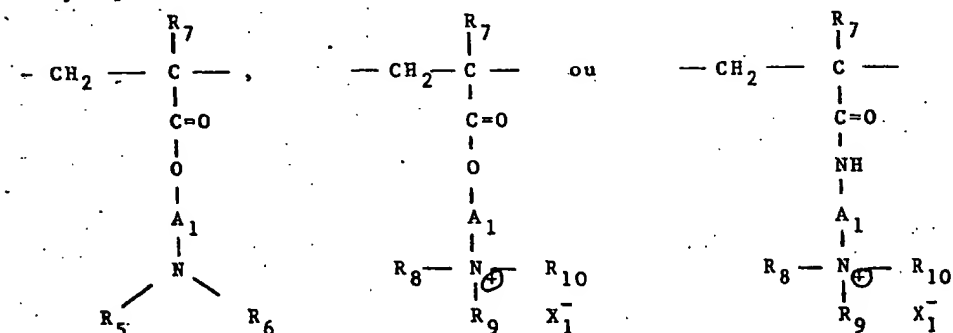
$\text{X}^-$  est un anion tel que, chlorure ou bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire généralement comprise entre 1.000 et 100.000.

Des polymères de ce type sont décrits, en particulier, dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, les demandes française 2.336.434, et 2.413.907 et les brevets des EUA 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378.

D'autres polymères de ce type sont décrits dans les brevets des EUA 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

11°) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'acide acrylique ou méthacrylique et comportant comme motif :



dans lequel  $R_7$  est H ou  $\text{CH}_3$

$A_1$  est un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyle de 1 à 4 atomes de carbone,

$R_8, R_9, R_{10}$  identiques ou différents représentent un groupe alcoyle, ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou benzyle,

$R_5, R_6$  représentent hydrogène ou un groupement alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

$X_1$  désigne un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure, bromure.

Le ou les comonomères utilisables appartiennent à la famille des : acrylamide, méthacrylamide, diacétone acrylamide, acrylamide et méthacrylamide substitués à l'azote par des alcoyles inférieurs, esters d'alcoyles des acides acrylique et méthacrylique, la vinylpyrrolidone, les esters vinyliques.

A titre d'exemple on peut citer :

- le copolymère d'acrylamide et de bêta méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium méthosulfate vendu sous les dénominations Reten 205, 210, 220 et 240 ou HERCOFLOC 812, 815 par la Société Hercules,
- les copolymères de méthacrylate d'éthyle, méthacrylate d'oléyle, bêta méthacryloyloxyéthyl-diéthyl méthylammonium méthosulfate référencés sous le nom de Quaternium 38 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary,
- le copolymère de méthacrylate d'éthyle, méthacrylate d'abiétyle et bêta méthacryloyloxyéthyl-diéthyl méthylammonium méthosulfate référencé sous le nom de Quaternium 37 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary,
- le polymère de bêta méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium bromure référencé sous le nom de Quaternium 49 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary,
- le copolymère de bêta méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium méthosulfate et bêta méthacryloyloxyéthyl stéaryldiméthylammonium méthosulfate référencé sous le nom de Quaternium 42 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary,

- le copolymère d'aminoéthylacrylate phosphate/acrylate vendu sous la dénomination Catrex par la Société National Starch, qui a une viscosité de 700 cps à 25°C dans une solution aqueuse à 18%,

- les copolymères cationiques greffés et réticulés ayant un poids moléculaire de 10.000 à 1.000.000 et de préférence de 15.000 à 500.000 résultant de la copolymérisation :

- a) d'au moins un monomère cosmétique,
  - b) de méthacrylate de diméthylaminoéthyle,
  - c) de polyéthylène glycol, et
  - d) d'un réticulant poly insaturé,
- décrits dans le brevet français 2.189.434.

Le réticulant est pris dans le groupe constitué par : le diméthacrylate d'éthylène glycol, les phtalates de diallyle, les divinylbenzènes, le tétraallyloxyéthane et les polyallyl-sucroses ayant de 2 à 5 groupes allyle par mole de sucrose.

Le monomère cosmétique peut être d'un type très varié, par exemple, un ester vinylique d'un acide ayant de 2 à 18 atomes de carbone, un ester allylique ou méthallylique d'un acide ayant de 2 à 18 atomes de carbone, un acrylate ou méthacrylate d'un alcool saturé ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un alkyl vinyléther dont le radical alkyle comporte de 2 à 18 atomes de carbone, une oléfine ayant de 4 à 18 atomes de carbone, un dérivé hétérocyclique vinylique, un maléate de dialkyle ou de N,N-dialkylaminoalkyle dont les radicaux alkyle ont de 1 à 3 atomes de carbone ou un anhydride d'acide insaturé.

12°) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tel que par exemple le Luviquat FC 905 vendu par la Société B.A.S.F.

13°) Les polymères cationiques siliconés par exemple ceux décrits dans les demandes européennes 17121 et 17122, dans le brevet américain 4.185.087, la demande de brevet japonaise 80.66.506 et autrichienne 71.01171 encore ceux cités dans le dictionnaire CTFA sous la dénomination l'AMODIMETHICONE tel

que le produit commercialisé en mélange avec d'autres ingrédients sous le nom d'émulsion cationique "Dow Corning 929".

14) Des dérivés d'amidons ou l'éther d'amidons cationisés tels que ceux décrits dans la demande de brevet français 2.434.821 notamment le polymère vendu sous la dénomination LAB 358 par la Société ROQUETTE.

15°) Les polyalkylène imines.

16°) Les polymères contenant dans la chaîne des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium.

17°) Les condensats de polyamines et d'épichlorhydrine.

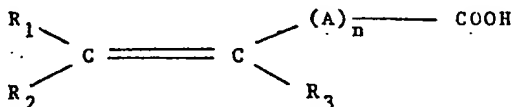
18°) Les dérivés de chitine.

19°) Les protéines et polypeptides d'origine animale ou végétale cationisés par une amine grasse tertiaire.

Les polymères des groupes 9 et 15 sus-définis sont moins appropriés dans l'application visée.

Les polymères anioniques utilisables conformément à l'invention sont des polymères comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques, sulfoniques ou phosphoriques. Ils ont un poids moléculaire compris entre 500 et 3.000.000.

Les groupements carboxyliques sont apportés par des mono ou diacides carboxyliques insaturés représentés notamment par la formule :



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène, soufre, R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle, benzyle, R<sub>2</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, carboxyle, R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, -CH<sub>2</sub>-COOH, phényle, benzyle.

Dans la formule précitée un radical alcoyle inférieur désigne de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et en particulier méthyle, éthyle...

Les polymères anioniques préférés conformes à l'invention sont choisis notamment parmi :

- les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL E ou K par la Société ALLIED COLLOID, ULTRAHOLD 8 par la Société CIBA GEIGY, DARVAN n° 7 par la Société Van der BILT, VINAPOL 1640 par la Société SHEBY, CARBOSÉT 514 par la Société GOODRICH; les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN 421, 423 ou 425 ou HERCOFLOC 1018, 1031 ou 1021 par la Société HERCULES, les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique et d'alcool vinylique vendus sous la dénomination HYDAGEN F par la Société HENKEL;
- les copolymères des acides précités avec un monomère mono-éthylénique tel que l'éthylène, le vinyl benzène, les esters vinyliques, allyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalcoylène glycol tel que le polyéthylène glycol et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français 1.222.944 et la demande allemande 2.330.956; les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alcoylé et/ou hydroxyalcoylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois 75370 et 75371 ou proposés sous la dénomination QUADRAMER 5 par la Société American Cyanamid;
- les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allyliques ou méthallyliques, éther vinylique, ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone. Ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés



ou encore un ester vinylique, allylique ou métallylique d'un acide carboxylique  $\alpha$  ou  $\beta$ -cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français 1.222.944, 1.580.545; 2.265.782, 2.265.781; 1.564.110 et 2.439.798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 vendues par la Société National Starch.

- Les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phényl-vinyliques, l'acide acrylique et ses esters; ces polymères peuvent être estérifiés. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets des E.U.A. 2.047.398, 2.723.248, 2.102.113, le brevet britannique 839.805. On peut citer notamment les polymères vendus sous les dénominations GANTREZ AN ou ES par la Société Général Anilin ou EMA 1325 par la Société MONSANTO. Des polymères entrant également dans cette classe sont les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide ou méthacrylamide dans leur chaîne, monoestérifiés ou monoamidifiés décrits dans les brevets français 2.350.834 et 2.357.241 de la demanderesse.

Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates tels que ceux vendus par la Société American Cyanamid sous la dénomination CYANAMER A 370.

Les polymères à groupement sulfonique utilisables conformément à l'invention sont choisis notamment parmi :

- Les sels de l'acide polystyrène sulfonique tels que les sels de sodium vendus sous la dénomination Flexan 500 ayant un poids moléculaire d'environ 500.000 ou sous la dénomination Flexan 130 ayant un poids moléculaire d'environ 100.000 par la Société National STARCH. De tels composés sont décrits notamment dans le brevet français 2.198.729.

- Les sels de métaux alcalins ou alcalino terreaux des acides sulfoniques dérivant de la lignine et, plus particuliè-

rement, les lignosulfonates de calcium ou de sodium tels que le produit vendu sous la dénomination Marasperse C-21 par la Société American Can Co et ceux en C<sub>10</sub> C<sub>14</sub> vendus par la Société Avébane.

- Les polymères contenant des motifs acide alkylnaphthalène sulfonique salifié tel que le sel de sodium vendu sous la dénomination Darvan n° 1 par la Société Van der Bilt.

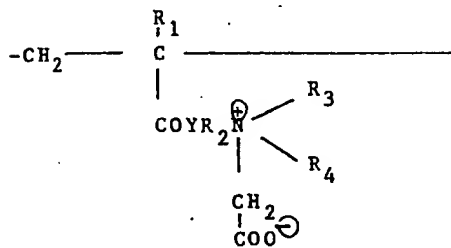
- Les polymères comportant au moins un motif vinylsulfonique tel que plus particulièrement les polyvinylsulfonates ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 100.000 et notamment leurs sels de sodium, de potassium, de calcium, d'ammonium et les sels d'amines comme les sels d'alkylamines, d'alcanolamines ainsi que les copolymères comportant au moins des groupements vinylsulfoniques avec un ou plusieurs comonomères cosmétiquement acceptables tels que des acides insaturés choisis parmi les acides acrylique, méthacrylique et leurs esters, les amides tels que l'acrylamide ou le méthacrylamide substitués ou non, les esters vinyliques, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone. Ces polymères sont décrits plus particulièrement dans les brevets français 2.238.474 et américain 2.961.431 et 4.138.477.

D'autres polymères anioniques utilisables conformément à l'invention sont choisis parmi :

- les polysaccharides d'origine naturelle ou synthétique, animale ou végétale et comportant des groupements anioniques tels que des groupements carboxylate, sulfate, sulfonate, phosphate. On peut citer à cet effet la cellulose et les dérivés de la cellulose carboxyméthylés (les carboxyméthylcelluloses) et les carboxyméthyl hydroxyéthylcelluloses, les carraghénates, les alginates, les pectines, les amidons modifiés anioniquement tels que les carboxyméthylamidons, les gommes de guar modifiées, telles que par exemple carboxyméthylées, les gommes de caroube, les gommes de xanthane vendues notamment sous les dénominations KELTROLL ou RHODIGEL.

Il est également possible d'utiliser conformément à l'invention à la place des polymères cationiques ou bien à la place des polymères anioniques des polymères amphotères. Dans ce cas on utilise des polymères amphotères obligatoirement soit avec un polymère anionique, lorsque le polymère amphotère remplace le polymère cationique, soit avec un polymère cationique lorsque le polymère amphotère remplace le polymère anionique. Les polymères amphotères sont constitués de motifs A et B répartis statistiquement dans la chaîne polymère où A désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et B désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ou bien A et B peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxy-bétaïne; A et B peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine secondaire, tertiaire ou quaternaire dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ou bien A et B font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène  $\alpha, \beta$ -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxylique a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amines primaires ou secondaires.

Ces polymères sont décrits notamment dans les brevets US 3.836.537 et français 1.400.366 ainsi que dans la demande de brevet français 79 29 319. On peut également utiliser des polymères amphotères de dialkylaminoalkyle meth(acrylate) ou meth(acrylamide)bétaïnisé comportant des motifs :



dans laquelle  $R_1$  désigne un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle,  $R_2$  désigne un groupement alkylène de 1 à 4 atomes de carbone, Y désigne O ou NH,  $R_3$  et  $R_4$  désignent indépendamment l'un de l'autre hydrogène, alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et les copolymères avec des esters d'acides acrylique ou méthacrylique comportant des radicaux alkyles ayant 4 à 24 atomes de carbone et des esters d'acides acrylique ou méthacrylique comportant des radicaux alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone et éventuellement d'autres monomères tels que la N-vinylpyrrolidone, l'acrylamide, l'hydroxyéthyle ou propyle acrylate ou méthacrylate, l'acrylonitrile, le styrène, le chlorostyrène, le vinyltoluène, l'acétate de vinyle, etc... connus en eux-mêmes.

Les compositions cosmétiques peuvent contenir en plus du polymère cationique, du polymère anionique et des cires, des pigments. L'invention permet d'obtenir une meilleure répartition de ces pigments dans la composition ainsi que d'améliorer leur fixation sur la peau.

Les pigments utilisables conformément à l'invention sont choisis parmi les pigments minéraux, les pigments organiques et les pigments nacrés. On peut citer notamment à cet effet le dioxyde de titane (rutil ou anatase) éventuellement traité en surface et codifié dans le color index sous la référence CI 77 891, les oxydes de fer noir, jaune, rouge, brun codifiés sous les références CI 77 499, 77 492, 77 491, le violet de manganèse (CI 77 742), le bleu outremer (CI 77 007), l'oxyde de chrome (CI 77 288), l'hydrate de chrome (CI 77 289), le bleu ferrique (CI 77 510). Les pigments organiques sont choisis en particulier parmi les pigments D et C red n° 19 (CI 45 170), D et C red n° 9 (CI 15 585), D et C red n° 21 (CI 45 380), D et C orangé n° 4 (CI 15510), D et C orange n° 5 (CI 45 370), D et C red n° 27 (CI 45 410), D et C red n° 13 (CI 15 630), D et C red n° 7 (CI 15 850), D et C red n° 6 (CI 15 850), D et C yellow n° 5 (CI 19 140), D et C red n° 36 (CI 120 85), D et C orange n° 10 (CI 45 425), D et C yellow

n° 6 (CI 15 985), D et C red n° 30 (CI 73 360), D et C red n° 3 (CI 45 430) et les laques à base de carmin de cochenille CI 75470).

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert d'oxyde de titane, l'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec du bleu ferrique de l'oxyde de chrome, etc..., le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que ceux à base d'oxychlorure de bismuth.

Les pigments lorsqu'ils sont utilisés sont présents dans les proportions de 3 à 20% par rapport au poids total de la composition suivant la coloration et l'intensité de la coloration que l'on cherche à obtenir.

Les compositions conformes à l'invention peuvent adopter des formes diverses appropriées en particulier pour le maquillage de la peau, des cils et des sourcils.

Ces compositions peuvent notamment se présenter sous forme solide ou pâteuse anhydre, sous forme d'émulsions huile dans eau ou eau dans huile. Lorsqu'elles sont utilisées sous forme d'émulsions elles peuvent contenir des agents tensio-actifs bien connus dans l'état de la technique choisis parmi les agents tensio-actifs anioniques, non ioniques, ou amphotères ou leurs mélanges. Ces compositions ne contiennent de préférence pas d'agent tensio-actif cationique.

Une réalisation particulièrement préférée consiste à préparer des émulsions anioniques ou non-ioniques en utilisant des agents tensio-actifs anioniques ou non ioniques dans des proportions de préférence comprises entre 2 et 30%.

Parmi les agents tensio-actifs anioniques qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange, on peut citer en particulier les sels alcalins, les sels d'ammonium, les sels d'amine ou les sels d'amino-alcool des composés suivants :

- les alcoylsulfates, alcoyléther sulfates, alcoylamides sulfates et éthers sulfates, alcoylarylpolyléthersulfates, monoglycérides sulfates,

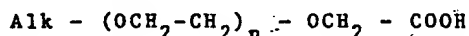
- les alcoylsulfonates, alcoyl amides sulfonates, alcoyl-arylsulfonates,  $\alpha$ -oléfinés sulfonates, paraffines sulfonates,
- les alcoylsulfosuccinates, alcoyléthersulfosuccinates, alcoylamides sulfosuccinates,
- les alcoylsulfosuccinamates,
- les alcoylsulfoacétates, les alcoylpolyglycérol carboxylates,
- les alcoylphosphate/alcoylétherphosphates,
- les alcoylsarcosinates, alcoylpolypeptidates, alcoylamidopolypeptidates, alcoyliséthionates, alcoyltaurates.

Le radical alcoyle dans tous ces composés désigne généralement une chaîne de 12 à 18 atomes de carbone.

D'autres agents tensio-actifs anioniques sont constitués par les sels d'acides gras tels que l'acide oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée et notamment les sels d'amines tel que les stéarates d'amines.

On peut également citer :

- les acyl lactylates dont le radical alcyle comprend de 8 à 20 atomes de carbone,
- les acides carboxyliques d'éthers polyglycoliques répondant à la formule :

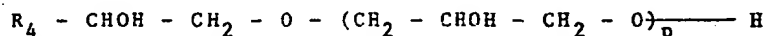


sous forme de bases ou de sels où le substituant Alk correspond à une chaîne linéaire ayant de 12 à 18 atomes de carbone et où n est un nombre entier compris entre 5 et 15.

Parmi les tensio-actifs non ioniques qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange, on peut citer en particulier : les alcools, les alcoylphénols et acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés à chaîne grasse comportant 8 à 18 atomes de carbone. On peut également citer des copolymères d'oxydes d'éthylène et de propylène, des condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras, des amides gras polyéthoxylés, des amines grasses polyéthoxylées, des éthanolamides, des esters d'acides gras de glycol, des

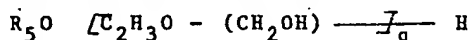
esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ou non, des esters d'acides gras du saccharose, des esters d'acides gras des polyéthylèneglycols, des triesters phosphoriques, des esters d'acides gras de dérivés de glucose.

D'autres composés entrant dans cette classe sont : les produits de condensation d'un monoalcool, d'un  $\alpha$ -diol, d'un alcoylphénol, d'un amide ou d'un diglycolamide avec le glycidol tel que :



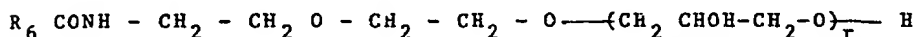
dans laquelle  $R_4$  désigne un radical aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique ayant de préférence entre 7 et 21 atomes de carbone et leurs mélanges, les chaînes aliphatiques pouvant comporter des groupements éther, thioéther ou hydroxyméthylène et où  $p$  est compris entre 1 et 10 inclus, tels que décrit dans le brevet français 2.091.516.

Des composés répondant à la formule :



dans laquelle  $R_5$  désigne un radical alcoyle, alcényle ou alcoylaryle et  $q$  est une valeur statistique comprise entre 1 et 10 inclus tels que décrits dans le brevet français 1.477.048.

Des composés répondant à la formule :



dans laquelle  $R_6$  désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés pouvant comporter éventuellement un ou plusieurs groupement hydroxyle, ayant entre 8 à 30 atomes de carbone, d'origine naturelle ou synthétique,  $r$  représente un nombre entier ou décimal de 1 à 5 et désigne le degré de condensation moyen, tels que décrits dans le brevet français 2 328.763.

Les émulsions non ioniques sont constituées principalement d'un mélange d'huile et/ou d'alcool gras, ou bien d'alcools polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarylique ou cétylstéarylique polyéthoxylés.

Les émulsions anioniques sont constituées préférentiellement à partir de stéarates d'amines.

Les compositions peuvent contenir en plus des composants mentionnés ci-dessus des ingrédients classiquement utilisés notamment dans les compositions de maquillage et choisies parmi les huiles, les silicones les épaississants, les adoucissants les produits anti-solaires, les parfums, les conservateurs, les séquestrants, les polymères non ioniques ainsi que des agents alcalinisants ou acidifiants habituellement utilisés dans le domaine cosmétique suivant l'application envisagée.

Les épaississants utilisables peuvent être l'alginate de sodium ou la gomme arabique ou les dérivés cellulosiques tels que la méthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose. On peut également obtenir un épaississement des compositions par mélange de polyéthylèneglycol et de stéarate ou de distéarate de polyéthylèneglycol ou par un mélange d'esters phosphoriques et d'amides gras.

Les huiles sont choisies parmi les huiles végétales ou minérales et notamment parmi l'huile de palme hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de vaseline, l'huile de paraffine.

Les compositions particulièrement préférées sont celles comprenant à titre de polymère cationique, les polymères dérivés d'éther de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires et les polyaminopolyamides éventuellement réticulés définis ci-dessus.

Les polymères anioniques préférés sont choisis notamment parmi les polymères ou copolymères d'acides acrylique ou méthacrylique tels que ceux vendus sous la dénomination Versicol, Vinapol 1640, Darvan N° 7, les carboxyméthylcelluloses, les gomme de Guar modifiées notamment carboxyméthylées, les gommes de xanthane telles que celles vendues sous la dénomination de Keltroll.

Selon une réalisation préférentielle de l'invention on utilise avec les polymères cationiques et anioniques préférés mentionnés ci-dessus, les cires animales, végétales, microcristallines ou synthétiques.



Les compositions conformes à l'invention sont particulièrement appropriées pour être utilisées comme mascara se présentant sous forme solide ou pâteuse anhydre ou d'émulsions huile dans eau ou eau dans huile.

De telles compositions contiennent en plus des cires, du polymère cationique et du polymère anionique, des agents épaississants et des pigments permettant d'obtenir la coloration souhaitée

Ces mascaras permettent en particulier d'allonger les cils. Les mascaras particulièrement préférés sont des compositions contenant en association des polymères dérivés d'éther de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire et un polyméthacrylate de sodium tel que celui vendu sous la dénomination DARVAN n° 7.

Une autre application de l'invention est l'utilisation des compositions comme fard à paupières. Ces compositions se présentent de préférence sous forme d'émulsions eau dans huile ou huile dans eau et contiennent les cires, un polymère cationique et un polymère anionique, des pigments et un agent de surface anionique ou non ionique.

Les compositions peuvent enfin être utilisées comme rouge à lèvres, comme fard à joues, comme crème pour le visage notamment comme des produits raffermissant la peau et diminuant les ridules avec un effet tenseur.

De telles compositions contiennent en plus des cires, du polymère anionique et du polymère cationique, des huiles, des agents de surface.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE 1

On prépare la composition suivante :

Stéarate de triéthanolamine	30,00 g
Cire microcristalline (Pf. 89°C)	20,00 g
Cire d'abeille (Pf. 61-65°C)	5,00 g
Cire de Carnauba (Pf. 83-86°C)	10,00 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,15 g
Parahydroxybenzoate de propyle	0,15 g
Gomme arabique	4,70 g
Darvan 7	1,00 g
Polymère JR 400	1,00 g
Oxyde de fer rouge	5,00 g
Oxyde de fer noir	<u>5,00 g</u>
	82,00 g

Pour préparer la composition on fait fondre les différents constituants à 90°C et on mélange.

Cette composition se présente sous forme d'un pain utilisé comme mascara.

Les cils maquillés grâce à cette composition sont rallongés de façon notable.

EXEMPLE 2

On prépare la composition suivante :

Cire de Carnauba (Pf. 83-86°C)	15,00 g
Cire de Candelilla (Pf. 66-71°C)	7,00 g
Stéarate de triéthanolamine	10,00 g
Darvan 7	1,00 g
Polymère JR 400	1,00 g
Hydroxyéthyl cellulose	0,20 g
Polysulfure d'aminosilicate	4,00 g
Oxyde de fer noir	5,00 g
Imidazolidinyl urée	0,30 g
Eau permutée	qsp
	100 g

Cette composition utilisée comme mascara automatique est obtenue en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments et en ajoutant sous agitation vive les émulsifiants et les

autres composants hydrosolubles. Appliquée sur les cils, on observe un allongement de ceux-ci.

### EXEMPLE 3

On prépare la composition suivante :

Ester d'acide gras et de sorbitan	4,00 g
Cire microcristalline (Pf. 89°C)	5,00 g
Cire d'abeille (Pf. 61-65°C)	2,00 g
Huile de paraffine	8,00 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,30 g
Mica titane	10,00 g
Poudre de polyéthylène	5,00 g
Vinapol 1640	0,50 g
Polymère A <sup>m</sup>	0,50 g
Eau permutée	qsp 100 g

On prépare une émulsion eau dans huile avec les éléments mentionnés ci-dessus en chauffant vers 90°C les corps gras et l'émulsifiant et en ajoutant sous vive agitation l'eau et les autres composants.

Ce produit est utilisé comme fard à paupières.

### EXEMPLE 4

On prépare la composition suivante :

Palmitate d'isopropyle	22,00 g
Huile de paraffine	26,00 g
Huile d'amande douce	0,50 g
Ozokérite (Pf. 73-74°C)	2,00 g
Alcool de lanoline	6,50 g
Huile de silicone	2,00 g
Lanolate de magnésium	2,90 g
Polyvinyl sulfonate de sodium	0,5 g
Polymère cationique JR 400	0,8 g
Conservateurs	qs
Parfum	qs
Eau déminéralisée stérile	qsp 100 g

Cette composition qui se présente sous forme d'émulsion est utilisée comme crème raffermissante pour le visage.

EXEMPLE 5

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Acide stéarique	3 g
Cire microcristalline (P.F. 89°C)	1 g
Huile de palme hydrogénée	2 g
Triéthanolamine	1,2 g
Polyéthylène glycol 1500	15 g
Silicate de magnésium	0,6 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,1 g
Parahydroxybenzoate de propyle	0,1 g
Imidazolidinyl urée	0,3 g
Polysulfure d'alumino silicate	2 g
Dioxyde de titane	3 g
Mica titane	15 g
Darvan 7	0,5 g
LAB 358	0,5 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition se présente sous forme d'une émulsion et elle est utilisée comme fard à paupières.

EXEMPLE 6

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Cire de Candellila (P.F. 66/71°C)	5 g
Cire microcristalline (P.F. 89°C)	10 g
Cire d'abeille (P.F. 61/65°C)	10 g
Stéarate d'A.M.P.	10 g
Hydroxy propyl cellulose	0,8 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,1 g
Parahydroxybenzoate de propyle	0,1 g
Oxyde de fer noir	5 g
Darvan 7	0,2 g
Hercofloc 812	0,2 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition se présente sous la forme d'une émulsion huile dans eau. Elle est utilisée comme mascara automatique.

#### EXEMPLE 7

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Cire de Candellila (P.F. 66/71°C)	14 g
Ozokérite (P.F. 73/74°C)	3 g
Résine P 8011	1 g
Résine P 27 24	1 g
Talc	3 g
Bentonite modifiée organiquement	2 g
Propylène carbonate	0,5 g
Oxyde de fer noir	5 g
Polysulfure d'alumino-silicate	2 g
Butyl hydroxy toluène	0,030 g
Gantrez ES 425	0,5 g
Dow Corning 929	0,5 g
Isoparaffine	qsp 100 g

Pour la préparation on disperse la bentonite dans le mélange d'isoparaffine et de propylène carbonate; on obtient un gel auquel on ajoute, en chauffant modérément, et sous agitation les autres constituants.

Cette composition est utilisée comme un mascara résistant à l'eau.

#### EXEMPLE 8

On prépare la composition suivante en mélangeant les différents constituants par chauffage à 50-60°C :

Trilaurate de glycérol	15 g
Suif hydrogéné	5 g
Cire de lanoline	6 g
Cire de Carnauba (P.F. 83/86°C)	15 g
Talc	10 g
Butyl hydroxytoluène	0,05 g

Polysulfure d'alumino silicate	3 g
Dioxyde de titane	5 g
Mica titane	15 g
Gantrez ES 425	0,5 g
Gafquat 755	0,5 g
Isoparaffine	qsp 100 g

Cette composition est utilisée comme fard à paupières résistant à l'eau.

#### EXEMPLE 9

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Acide stéarique	1 g
Cire de Carnauba (P.F. 83/86°C)	1 g
Huile de ricin hydrogénée	3 g
Triéthanolamine	0,4 g
Méthyl hydroxypropyl cellulose	2,5 g
Polyéthylène glycol 1500	12 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,1 g
Parahydroxybenzoate de propyle	0,1 g
Parahydroxybenzoate d'éthyle	0,1 g
Silicate de magnésium	0,5 g
Dioxyde de titane	10 g
Polysulfure d'alumino silicate	2 g
Oxyde de fer noir	2 g
Hercofloc 1018	0,1 g
Merquat 550	0,5 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition qui se présente sous forme d'une émulsion huile dans eau est utilisée comme eye-liner.

#### EXEMPLE 10

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Cire microcristalline (PF 89°C)	1 g
Paraffine (PF 60°C)	5 g
Isostéarate de glycérol (autoémulsionnable)	4 g
Huile de vaseline	20 g
Myristate d'isopropyle	5 g
Imidazolidinyl urée	0,3 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,15 g
Oxyde de fer brun	1 g
DC. Red 7	0,2 g
Dioxyde de titane	3 g
Mica titane	10 g
Darvan 2	0,5 g
Luviquat FC 905	0,5 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition qui se présente sous forme d'une émulsion huile dans eau est utilisée comme fard à joues.

#### EXEMPLE 11

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Huile de paraffine	17 g
Cire microcristalline (PF 89°C)	3 g
Glycérides d'acide gras saturée	5 g
Lanolate de magnésium	4 g
Lanoline hydrogénée	3 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,3 g
Oxyde de fer	2,5 g
Dioxyde de titane	5 g
Carboset 525	0,5 g
Polyéthylèneimine	0,5 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition qui se présente sous la forme d'une émulsion eau dans huile est utilisée comme fard à joues.

EXEMPLE 12

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Acide stéarique	10 g
Cire de Candellila (PF 66/71°C)	3 g
Cire d'abeille (PF 61/65°C)	5 g
Cire microcristalline (PF 89°C)	10 g
Triéthanolamine	3 g
Gomme de Guar	3 g
Méthyl cellulose	0,2 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,1 g
Parahydroxybenzoate de propyle	0,1 g
Oxyde de fer noir	6 g
Flexan 130	0,5 g
Polymère dénommé AZA	0,5 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition qui se présente sous la forme d'une émulsion huile dans eau est utilisée comme un mascara automatique.

EXEMPLE 13

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments, puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Ester de glycérol et d'acide gras	6 g
Ester polyoxyéthyléné d'acide gras	3 g
Cire de Montan (PF 85°C)	3 g
Cire de Candellila (PF 66/71°C)	3 g
Cire microcristalline (PF 89°C)	12 g
Gomme de Caroube	5 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,1 g
Parahydroxybenzoate de propyle	0,1 g
Parahydroxybenzoate d'éthyle	0,1 g
Oxyde de fer noir	4 g
Polysulfure d'alumino silicate	3 g



Jaguar C 13S	0,5 g
Darvan 1	0,5 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition qui se présente sous forme d'une émulsion huile dans eau est utilisée comme mascara automatique.

#### EXEMPLE 14

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Cire de Carnauba (P.F. 83/85°C)	10 g
Cérésine (P.F. 70/73°C)	9 g
Stéarate de triéthanolamine	12 g
Hydroxy éthyl cellulose	2 g
Oxyde de fer noir	10 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,3 g
Mercuriothiolate sodique	0,002 g
Amersette TM	0,5 g
Darvan 7	0,5 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition est utilisée comme mascara automatique.

#### EXEMPLE 15

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments, puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Cire de Carnauba (P.F. 83/86°C)	10 g
Cérésine (P.F. 70/73°C)	9 g
Stéarate de triéthanolamine	12 g
Hydroxyéthyl cellulose	2 g
Oxyde de fer noir	10 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,3 g
Mercuriothiolate sodique	0,002 g
Amersette TM	0,5 g
JR 400	0,5 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition est utilisée comme mascara automatique.

EXEMPLE 16

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Huile de vaseline	20 g
Myristate d'alkyle	6 g
Cire d'abeille (P.F. 61/65°C)	10 g
Borate de sodium	1 g
Parahydroxybenzoate de propyle	0,15 g
Imidazolidine urée	0,30 g
Oxydes de fer	5 g
Dioxyde de titane	5 g
Darvan 7	0,2 g
Lexein CP 125	1 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition est utilisée comme produit anticernes.

EXEMPLE 17

On prépare la composition suivante en faisant fondre les différents constituants à 50-60°C et l'on agite pour homogénéiser

Cire de Carnauba (PF 83/86°C)	17 g
Ozokérite (PF 73/74°C)	16 g
Lanoline	24 g
Huile de paraffine	24 g
Gantrez ES 425 (GAF)	0,5 g
Dow Corning 929	0,5 g
Isoparaffine	5 g
Pigments autorisés	8 g
Dioxyde de titane	4 g
Parfum	1 g

Cette composition est utilisée sous la forme d'un bâton de rouge à lèvres.

EXEMPLE 18

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments, puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Ester de sorbitan et d'acide gras	4 g
Myristate d'alkyle	10 g
Myristate d'isopropyle	10 g
Ozokérite (P.F. 73/74°C)	4 g
Cire de Carnauba (P.F. 83/86°C)	1 g
Imidazolidinyl urée	0,3 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,1 g
Dioxyde de titane	3 g
Mica titane	10 g
Resyn 28.29.30	0,5g
Cartarétine F4	0,5g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition qui se présente sous forme d'une émulsion eau dans huile est utilisée comme fard à paupières.

#### EXEMPLE 19

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments, puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Ester de sorbitan et d'acide gras	4 g
Cire microcristalline (P.F. 89°C)	5 g
Ozokérite (P.F. 73/74°C)	2 g
Myristate d'alkyle	5 g
Huile de paraffine	20 g
Imidazolidinyl urée	0,3 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,1 g
Oxyde de fer noir	0,2 g
Oxyde de fer brun	0,5 g
Oxyde de fer jaune	1 g
Dioxyde de titane	3 g
Mica-titane	5 g
Poudre de polyéthylène	5 g
Cyanamer A 370	0,5 g
Delsette 101	1 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition qui se présente sous forme d'une émulsion eau dans huile est utilisée comme produit anticernes.

Les dénominations qui sont utilisées dans les exemples qui p  
dent désignent les produits suivants :

- \* Polymère A : Polycondensat d'acide adipique et de di-  
éthylène triamine en quantités équimolaires,  
réticulé par l'épichlorhydrique à raison de  
11 moles d'épichlorhydrine pour 100 groupe-  
ments amine du polyaminopolyamide.
- DARVAN 7 : est un polyméthacrylate de sodium vendu par l.  
Société VANDERBILT.
- LAB 358 : est un éther d'amidon cationique vendu par la  
Société ROQUETTE.
- HERCOFLOC 812 ou  
encore dénommé  
QUATERNIUM 39 d'après le dictionnaire CTFA est un copoly-  
mère d'acrylamide et de méthosulfate de -  
méthacryloyloxyéthyl triméthyl ammonium.
- RESINE P 8011 : est un laurate de polyvinyle.
- RESINE P 27 24 : est un bipolymère acétate de vinyle/stéarate  
d'allyle.
- GANTREZ ES 425 : est le monobutyl ester de poly(méthyl vinylét  
acide maléique) vendu par la Société GAF.
- DOW CORNING 929 : est un polymère cationique siliconé.
- GAFQUAT 755 : est un copolymère de polyvinylpyrrolidone  
quaternaire ayant un poids moléculaire d'en-  
viron 1.000.000, vendu par la Société GAF.
- HERCOFLOC 1018 : est un copolymère d'acide acrylique et  
d'acrylamide vendu par la Société HERCULES.
- MERQUAT 550 : est un copolymère de diméthyldiallylammonium  
et d'acrylamide ayant un poids moléculaire  
supérieur à 500.000 vendu par la Société  
MERCK.
- DARVAN 2 : est un sel de métaux alcalins ou alcalino-  
terreux d'acide sulfonique dérivant de la  
lignine vendu par la Société VANDERBILT.

LUVIQUAT FC 905 :	est un copolymère de vinylpyrrolidone/vinylimidazol quaternisé vendu par la Société BASF.
CARBOSET 525 :	est un copolymère acide acrylique/acrylate vendu par la Société GOODRICH.
FLEXAN 130 :	est un sel de sodium de polystyrène sulfonate ayant un poids moléculaire de l'ordre de 100.000 vendu par la Société National Starch.
Polymère AZA :	est un polycondensat cationique de pipérazine/diglycolamine/épichlorhydrine dans les proportions molaires de 4/1/5 décrit dans l'exemple 2 du brevet français n° 2.280.361.
JAGUAR C 13S :	dérivé de gomme de guar quaternisé vendu par la Société CELANESE.
DARVAN 1 :	est un polymère contenant des motifs acide alkylé naphthalène sulfonique vendu par la Société VANDERBILT.
AMERSETTE TM :	est une résine amphotère de méthacrylate avec une structure de type bêtaïne vendu par la Société AMERCHOL.
LEXEIN CP 125 :	est un mélange de protéines et de polypeptides d'origine animale et végétale quaternisée par une amine grasse tertiaire vendue par la Société INOLEX.
RESYN 28.29.30 :	est un terpolymère d'acétate de vinyle acide crotonique/néodécanoate de vinyle vendu par la Société NATIONAL STARCH.
CARTARETINE F4 :	est un copolymère acide adipique/diméthylamino-hydroxypropyldiéthylène triamine vendu par la Société SANDOZ.
CYANAMER A 370 :	est un polyacrylamide modifié ayant un poids moléculaire d'environ 200.000 et une viscosité spécifique de $3,7 \pm 0,5$ vendu par la Société AMERICAN CYANAMID.
DELSETTE 101 :	est un copolymère acide adipique/époxypropyl diéthylène triamine vendu par la Société HERCULES.

REVENDEICATIONS

1. Composition destinée à être utilisée en cosmétique, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins une cire ayant un point de fusion compris entre 60 et 110°C, au moins un polymère cationique ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 3.000.000, au moins un polymère anionique et des ingrédients habituellement utilisés en cosmétique.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la cire est choisie parmi les cires végétales, animales, minérales ou synthétiques ayant une pénétration à l'aiguille à 25°C comprise entre 3 et 40 telle que mesurée selon la norme américaine ASTM D5 ou selon la norme NFT 004 et est solide et rigide à une température inférieure à 50°C.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la cire est présente dans des proportions comprises entre 2 et 40% en poids par rapport au poids total de la composition.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un pigment minéral, organique ou nacré.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le pigment est présent dans des proportions de 3 à 20% par rapport au poids total de la composition.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que les polymères cationique ou anionique sont présents dans des proportions de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

7. Composition selon les revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le polymère cationique a un poids moléculaire compris entre 1000 et 3.000.000 et est choisi parmi les polymères de type polyamine, polyaminopolyamide ou polyammonium quaternaire, le groupement amine ou ammonium faisant partie de la chaîne polymère ou étant relié à celle-ci.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les polymères cationiques sont choisis parmi :

- 1) les copolymères vinyl-pyrrolidone-acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle, quaternisés ou non,
- 2) les dérivés d'éther de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires, et les dérivés quaternaires de cellulose,
- 3) les polysaccharides cationiques,
- 4) les polymères cationiques choisis parmi les polymères contenant des motifs de formule  $-A-Z-A-Z-$  (I) dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence pipérazinyle et Z désigne le symbole B ou B'; B et B' identiques ou différents désignant un radical alkylène linéaire ou ramifié non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les polymères de formule  $-A-Z_1-A-Z_1-$  (II) dans laquelle A a la même signification que ci-dessus et Z<sub>1</sub> désigne le symbole B<sub>1</sub> ou B'<sub>1</sub> et signifie au moins une fois B'<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> étant un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, B'<sub>1</sub> est un radical alkylène linéaire ou ramifié non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle éventuellement interrompue par un atome d'oxygène et comportant éventuellement une ou plusieurs fonctions hydroxyle;

les sels d'ammonium quaternaires et les produits d'oxydation des polymères de formule (I) et (II)

- 5) des polyamino polyamides,
- 6) des polyamino polyamides réticulés choisis parmi :
  - a) les polyamino polyamides réticulés éventuellement alcoylés, obtenus par réticulation d'un polyamino polyamide préparé par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine, avec un agent réticulant choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés, les

dérivés bis-insaturés, le réticulant étant utilisé dans des proportions comprises entre 0,025 et 0,35 mole par groupement amine du polyaminopolyamide;

b) les polyamino polyamides réticulés solubles dans l'eau, obtenus par réticulation d'un polyamino polyamide susdéfini avec un agent réticulant choisi parmi :

I - les bishalohydrines, les bis-azétidinium, les bis-haloac diamines, les bis-halogénures d'alcoyle,

II - les oligomères obtenus par réaction d'un composé du groupe I ou des épihalohydrines, des diépoxydes, des dérivés bis-insaturés, avec un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis de ces composés,

III - le produit de quaternisation d'un composé du groupe I et des oligomères du groupe II comportant des groupements amines tertiaires alcoylables totalement ou partiellement avec un agent alcoylant,

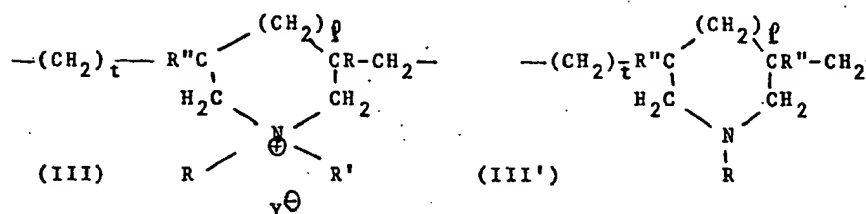
la réticulation étant réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino polyamide,

c) les dérivés de polyamino polyamides résultant de la condensation d'une polyalcoylène polyamine avec un acide polycarboxylique suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels,

7) les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amines primaires et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique, et des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant 3 à 8 atomes de carbone, le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminopolyamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminopolyamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1.

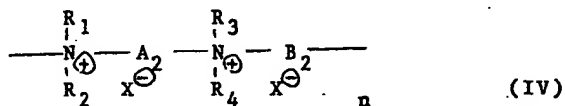
8) Les cyclopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne, des unités répondant à la formule (III) ou (III')



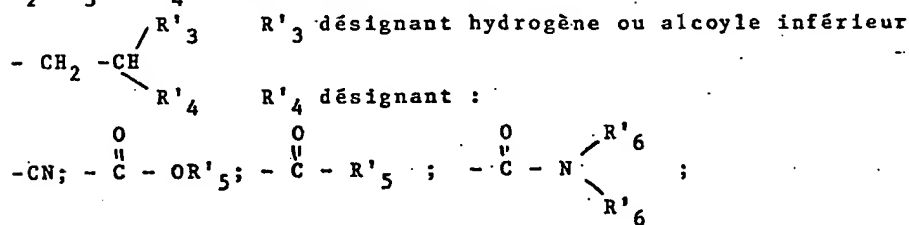


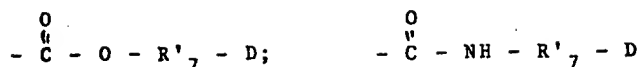
dans laquelle  $p$  et  $t$  sont égaux à 0 ou 1 et  $p + t = 1$ ,  $R''$  désigne hydrogène ou méthyle,  $R$  et  $R'$  désignent indépendamment l'un de l'autre, un groupement alcoyle ayant 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalcoyle dans lequel le groupement alcoyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalcoyle inférieur et où  $R$  et  $R'$  peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des groupements hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle, ainsi que les copolymères comportant des unités de formule (III) ou (III') et des unités dérivées d'acrylamide ou de diacétone acrylamide,  $Y^-$  est un anion, tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

9) Les polyammonium quaternaires de formule :

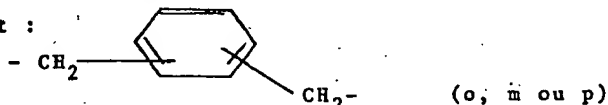


où  $R_1$  et  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , égaux ou différents représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant au maximum 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyaliphatiques inférieurs, ou bien  $R_1$  et  $R_2$  et  $R_3$  et  $R_4$ , ensemble ou séparément constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote, ou bien  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent un groupement :

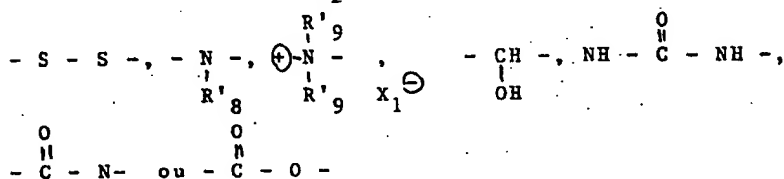




$\text{R}'_5$  désignant alcoyle inférieur,  $\text{R}'_6$  désignant hydrogène ou alcoyle inférieur  $\text{R}'_7$  désignant alcoylène, D désignant un groupement ammonium quaternaire -  $\text{A}_2$  et  $\text{B}_2$  peuvent représenter des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone, pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et pouvant contenir, intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques tels que le groupement :



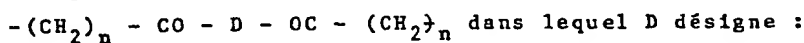
un ou plusieurs groupements  $-(\text{CH}_2)_n-\text{Y}_1-(\text{CH}_2)_n-$  avec  $\text{Y}_1$  désignant O, S, SO,  $\text{SO}_2$ ,



avec  $\text{X}_1^{\ominus}$  désignant un anion dérivé d'un acide minéral ou organique, n étant 2 ou 3,

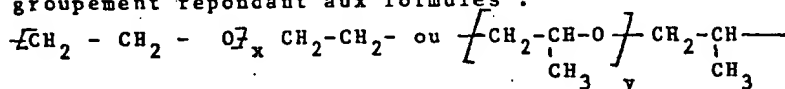
$\text{R}'_8$  désignant hydrogène ou alcoyle inférieur,  $\text{R}'_9$  désignant alcoyle inférieur ou bien  $\text{A}_2$  et  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_3$  forment avec les deux atomes auxquels ils sont rattachés, un cycle pipérazinique; En outre, si  $\text{A}_2$  désigne un radical alcoylène ou hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,

$\text{B}_2$  peut également désigner un groupement :



a) un reste de glycol de formule  $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$  où Z

désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine

c) un reste de diamine bis-primaire de formule :



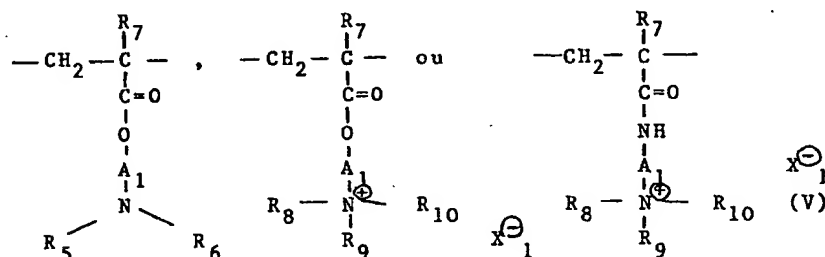
où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,

d) un groupement uréylène de formule  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ ;

n est tel que la masse moléculaire soit généralement comprise entre 1.000 et 100.000.

$\text{X}^\ominus$  désigne un anion.

10) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'acides acrylique ou méthacrylique et comportant au moins un motif :



dans lequel  $\text{R}_7$  est H ou  $\text{CH}_3$ ;  $\text{A}_1$  est un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxy-alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone;  $\text{R}_8$ ,  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$  identiques ou différents désignent un groupe alcoyle, ayant 1 à 18 atomes de carbone ou un groupement benzylé;  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$  désignent H, alcoyle ayant 1 à 6 atomes de carbone;  $\text{X}_1^\ominus$  désigne un anion méthosulfate ou halogénure.

11) Les copolymères quaternaires de vinylpyrrolidone-vinylimidazole,

12) Les polyalkylène imines

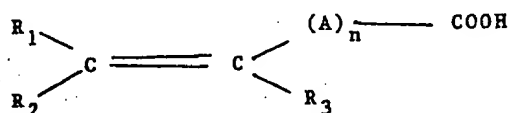
13) les polymères contenant dans la chaîne des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium,

- 14) les condensats de polyamines et d'épichlorhydrine,
- 15) les polyuréylènes quaternaires,
- 16) les dérivés de la chitine,
- 17) les protéines et polypeptides d'origines animale ou végétale cationisés par une amine grasse tertiaire,
- 18) les polymères cationiques siliconés,
- 19) les dérivés d'amidon ou d'éthers d'amidon cationisés.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que les polymères anioniques sont choisis parmi les polymères comportant un ou plusieurs groupements carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 3.000.000.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que

- les polymères à groupement carboxylique sont dérivés des mono ou diacides carboxyliques insaturés représentés par la formule :



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéro-atome tel que oxygène, soufre, R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle, benzyle, R<sub>2</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, carboxyle, R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, -CH<sub>2</sub>-COOH, phényle, benzyle,

- les polymères à groupement sulfonique sont choisis parmi :

- les sels d'acide polystyrène sulfonique
- les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux des acides sulfoniques dérivant de la lignine

- les polymères contenant des motifs alkyl-naphtalène-sulfonique salifié
- les polymères à motifs vinylsulfonique,
- les polysaccharides d'origine naturelle ou synthétique, animale ou végétale et comportant des groupements choisis parmi les groupements carboxylate, sulfate, sulfonate, phosphate.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que les cires sont choisies parmi les cires d'abeilles ou les cires d'insectes de Chine pour les cires animales, les cires de Carnauba, de Candelilla, d'Ouricury, de fibres de liège, de canne à sucre ou du Japon pour les cires végétales, les ozokérites, la cire de montan, les cires microcristallines, les paraffines pour les cires minérales.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que l'on utilise à la place du polymère cationique un polymère amphotère avec le polymère anionique.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que l'on utilise à la place du polymère anionique, un polymère amphotère avec le polymère cationique.

14. Composition selon les revendications 12 ou 13, caractérisée par le fait que les polymères amphotères sont constitués de motifs A et B répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où A désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et B désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxylique ou sulfonique ou bien A et B peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaine, A et B peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amines secondaires, tertiaires ou quaternaires dans laquelle au moins l'un des groupements amines porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné

ou bien A et B font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène  $\alpha, \beta$ -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxylique a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amines primaires ou secondaires.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un agent tensio-actif choisi parmi les tensio-actifs anioniques, non ioniques ou amphotères.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les tensio-actifs sont présents dans des proportions comprises entre 3 et 30% en poids.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus des adjuvants habituellement utilisés en cosmétique et choisis parmi les parfums, les agents conservateurs, les agents séquestrants, les agents épaississants, les agents adoucissants, des polymères non ioniques, des huiles, des silicones, des produits anti-solaires, des agents acidifiants ou alcalinisants suivant l'application envisagée.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait que la composition se présente sous forme solide ou pâteuse anhydre, d'émulsions huile dans eau ou eau dans huile.

19. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, comme mascara, fard à joues ou à paupières, rouge à lèvres ou crème de raffermissment pour la peau.

20. Composition destinée à être utilisée comme mascara, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins comme polymère cationique un dérivé d'éther de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire et comme polymère anionique un polyméthacrylate de sodium et au moins une cire tel que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 3, des pigments et des agents épaississants.